

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-217894

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

C08L 67/03

(21)Application number : 07-028197

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 16.02.1995

(72)Inventor : YONETAKE KOUICHIROU

UDA AYAKO

HIJIKATA KENJI

## (54) TRANSPARENT LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN FILM OR SHEET AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject film or sheet having high crystallizability, excellent heat resistance and transparency free from reduction in transparency under high-temperature conditions by molding a liquid crystal polyester resin in a low crystallinity index to give a film or a sheet and heat-treating the film or the sheet at a specific temperature.

**CONSTITUTION:** This film or sheet is obtained by predissolving a liquid crystal polyester resin of the formula (Ph is 1,4-phenylene; Nh is 2,6-naphthalene) in a solvent, forming the solution into a film or a sheet by solidifying the end part of the film or the sheet or applying tension to it so as to raise surface smoothness and to make crystallinity index  $\leq 30\%$  and heat-treating the film or the sheet at a temperature satisfying the formula  $T_a < T_{cc}$  [ $T_a$  is a heat-treating temperature ( $^{\circ}$  C);  $T_{cc}$  is a cooling crystallization temperature ( $^{\circ}$  C) measured by differential thermal analysis based on JIS-K7121 at  $10^{\circ}$  C/min heating rate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the following formula (1) about the film and sheet which fabricated liquid crystalline polyester resin so that degree of crystallinity might become 30% or less. Manufacturing method of the transparent liquid-crystalline-polyester-resin film of 30% or less of Hayes values characterized by heat-treating at the temperature to satisfy, and a sheet.

Formula (1)  $T_a < T_{cc}$  (degree C)

(However,  $T_a$ ; heat treatment temperature (degree C) and cold crystallization temperature of the resin measured by the programming rate of 10 degrees C / min by the differential-thermal-analysis method based on  $T_{cc}$ ; JIS K7121 (degree C))

[Claim 2] The manufacturing method of the liquid-crystalline-polyester-resin film according to claim 1 characterized by dissolving liquid crystalline polyester resin in a solvent beforehand, and adjusting degree of crystallinity to 30% or less by volatilizing this solvent in case the film and sheet which fabricated liquid crystalline polyester resin so that degree of crystallinity might become 30% or less are produced, and a sheet.

[Claim 3] The manufacturing method of the liquid-crystalline-polyester-resin film according to claim 2 characterized by raising surface smooth nature, applying [ by the time volatilization of a solvent is completed, will fix the edge of a film and a sheet, or ] tension, and a sheet.

[Claim 4] Liquid crystalline polyester resin is mainly the following formula (2). It has the frame shown and is in a formula.  $m+n$  It is 50% or more of the total of the repeat unit of a polymer, and is  $m$ . The rate of occupying  $m+n$  The liquid-crystalline-polyester-resin film of claim 1-3 characterized by being 40% or more of the sum total given in any 1 term, manufacturing method of a sheet.

Formula (2)  $(-O-Ph-CO-)_m(-O-Nh-CO-)_n$  (however, Ph;1, 4-phenylene, Nh;2, 6-naphthalene)

[Claim 5] Said formula (2)  $m+n$  It is 80% or more of \*\*\*\* of the repeat unit of a polymer, and is  $m$ . The rate of occupying  $m+n$  Manufacturing method of the liquid-crystalline-polyester-resin film according to claim 4 characterized by being 60% or more of the sum total, and a sheet.

[Claim 6] The transparent liquid-crystalline-polyester-resin film of 30% or less of Hayes values produced by the manufacturing method of claim 1-5 given in any 1 term, a sheet.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217894

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
C 0 8 L 67/03	L N Z		C 0 8 L 67/03	L N Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-28197	(71)出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成7年(1995)2月16日	(72)発明者	米竹 孝一郎 山形県米沢市城南3丁目3番41号
		(72)発明者	右田 亜矢子 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内
		(72)発明者	土方 健二 静岡県富士市宮島973 ポリプラスチックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シート及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 耐熱性の良好な透明液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートを得る。

【構成】 結晶化度が30%以下となるように成形した液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートを、特定温度で熱処理し、ヘイズ値30%以下の透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートを製造する。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性ポリエステル樹脂を結晶化度が30%以下となるように成形したフィルム、シートを、下記式(1)を満足する温度で熱処理することを特徴とするヘイズ値30%以下の透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法。

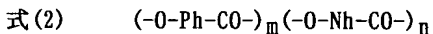
$$\text{式(1)} \quad T_a < T_{cc} \quad (^\circ\text{C})$$

(但し、 $T_a$ ；熱処理温度(°C)、 $T_{cc}$ ；JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した樹脂の冷結晶化温度(°C))

【請求項2】 液晶性ポリエステル樹脂を結晶化度が30%以下となるように成形したフィルム、シートを作製する際に、予め液晶性ポリエステル樹脂を溶剤に溶解して、該溶剤を揮発させることにより結晶化度を30%以下に調整することを特徴とする請求項1記載の液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法。

【請求項3】 溶剤の揮発が終了するまでの間にフィルム、シートの端部を固定するか若しくは張力をかけて、表面平滑性を高めることを特徴とする請求項2記載の液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法。

【請求項4】 液晶性ポリエステル樹脂が、主として下記式(2)で示される骨格を有し、式中の  $m+n$  がポリマーの繰り返しユニットの総数の50%以上であり、且つ、 $m$  の占める割合が  $m+n$  の合計の40%以上であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法。



(但し、 $Ph$ ；1,4-フェニレン、 $Nh$ ；2,6-ナフタレン)

【請求項5】 前記式(2)の  $m+n$  がポリマーの繰り返しユニットの総数の80%以上であり、且つ、 $m$  の占める割合が  $m+n$  の合計の60%以上であることを特徴とする請求項4記載の液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載の製造法により作製されたヘイズ値30%以下の透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高結晶性で、尚且つ高温条件下で透明性が低下しない、安定的に優れた透明性を有する液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シート及びその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 液晶性ポリエステルは優れた耐熱性、機械強度、寸法安定性、及び低気体透過性をもつことが知られており、広い分野で利用されている。液晶性ポリエステルは、その優れた特性は液晶性を示す故に発現していると考えられており、樹脂の等方性をもってしては実現困難な性能と見な

2

されている。又、液晶性ポリエステルは、液晶性の故に、いわゆる真珠光沢を持つことを特徴としており、透明性を付与することは極めて困難な課題であった。即ち、透明性を実現するためにはポリマー骨格の剛直性を犠牲にしなければならない、剛直性を犠牲にすると液晶性は発現せず、優れた特性は得られないという相反する性質であった。又、極度に結晶化度を低下させる手段は、既に本発明者等により溶剤キャスト法で試みられており、透明なフィルムを得ているものの(「プラスチック」、Vol.41, No.9, 22～25頁)、高温下では容易にいわゆる真珠光沢をもってしまい、不透明となってしまうという問題があった。即ち、透明性を保持したまま、高温条件下での耐熱性を発現させるのは極めて困難であった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、液晶性ポリエステル樹脂の優れた特性を活かしながら、尚且つ優れた透明性を安定的に得るという課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、極度に低結晶化度なフィルムを特定条件で熱処理することにより、高結晶化度で液晶性ポリエステル樹脂本来の特性を失わずに、加熱雰囲気下でも透明性が失われないフィルム、シートを提供し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち本発明は、液晶性ポリエステル樹脂を結晶化度が30%以下となるように成形したフィルム、シートを、下記式(1)を満足する温度で熱処理することを特徴とするヘイズ値30%以下の透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートの製造法である。

$$\text{式(1)} \quad T_a < T_{cc} \quad (^\circ\text{C})$$

(但し、 $T_a$ ；熱処理温度(°C)、 $T_{cc}$ ；JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した樹脂の冷結晶化温度(°C))

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

【0004】 本発明で使用される液晶性ポリエステルとは、構造から見ると、ポリマー主鎖にメソーゲンが存在するタイプ、即ち主鎖型液晶ポリマーである。一般的に言って、メソーゲンとは液晶性を発現させるのに寄与する、剛直性を持った骨格構造であり、例えばビフェニレン骨格、フェニルベンゾエート骨格等の直線状にベンゼン環を少なくとも2つ有する骨格、及びそれらの核置換体、環状アルキレン、複素環、二重結合を有する直鎖脂肪酸等が挙げられる。本発明で使用される液晶性ポリエステル樹脂とは、熔融状態で分子配向が有り、光学的に異方性を示す。この場合の分子配向は分子の長軸方向及びその平行方向に分子が全体として配列しており、この軸と分子の傾きとは必ずしも一致しなくても良い。熔融状態での異方性観察は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により行うことができる。より具体的には、異方性熔融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージにのせた熔融試料を窒素雰囲気下で40

(3)

3

倍の倍率で観察することにより実施できる。本発明のポリマーは直交偏光子の間で検査したときにたとえ熔融静止状態であっても偏光は透過し、光学的に異方性を示す。これは徐々に加熱した際にはある温度範囲で液晶相に特有の光学模様として観察できる。又、X線回折においても相に特異的な回折パターンを観察することができる。熱分析では一般的に示差走査熱量計が用いられ、各種相転移のエントロピー変化や転移温度を測定できる。本発明に使用するのに適した液晶性ポリマーは、一般溶剤には不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、これらのポリマーは普通の熔融加工法により容易に加工することができる。本発明で用いられる液晶性ポリマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び／又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を構成成分として有する液晶性芳香族ポリエステル、液晶性芳香族ポリエステルアミドである。より具体的には、

1) 主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上からなるポリエステル

2) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の少なくとも1種又は2種以上とからなるポリエステル

3) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上とからなるポリエステルアミド

4) 主として

a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

b) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン及びその誘導体の1種又は2種以上と

c) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及びその誘導体の1種又は2種以上と

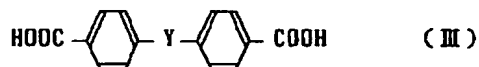
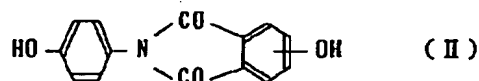
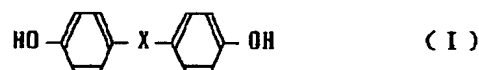
d) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール及びその誘導体の少なくとも1種又は2種以上とからなるポリエステルアミド

4

が挙げられる。更に上記の構成成分に必要に応じ分子量調整剤を併用しても良い。例えば、一官能性モノマーを使用したり、酸とアルコールとのモルバランスを崩すためカルボン酸過剰あるいはアルコール過剰とするなどが挙げられるが、これらの例に限定されるものではない。本発明の液晶性ポリエステルを構成する具体的化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、ハイドロキノン、p-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミン等のパラ位置換のベンゼン化合物及びそれらの核置換ベンゼン化合物（置換基は塩素、臭素、メチル、フェニル、1-フェニルエチルより選ばれる）、イソフタル酸、レゾルシン等のメタ位置換のベンゼン化合物である。その具体的化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される化合物：

【0005】

【化1】



【0006】 (但し、X:アルキレン(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-CO-より選ばれる基

Y:-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (n=1~4)、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (n=1~4)より選ばれる基)

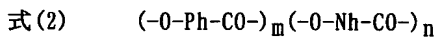
又、本発明に使用される液晶性ポリエステルは、上述の構成成分の他に同一分子鎖中に部分的に異方性溶融相を示さないポリアルキレンテレフタレートを含んでも良い。この場合のアルキル基の炭素数は2乃至4である。上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、パラ位置換ベンゼン化合物の内、p-ヒドロキシ安息香酸、メチルハイドロキノ

(4)

5

ン及び1-フェニルエチルヒドロキノンには特に好ましい例である。構成成分となるエステル形成性の官能基を有する化合物の具体例及び本発明で用いられるのに好ましい異方性溶融相を形成するポリエステル具体例については特公昭63-36633号公報に記載されている。上記の芳香族ポリエステル及びポリエステルアミドはまた、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約1.0dl/g、たとえば約1.0~10.0dl/gの対数粘度(I.V.)を一般に示す。

【0007】本発明に使用する液晶性ポリエステルは、上記の如く液晶性を発現するポリエステルであれば何れのものでもよいが、好ましくは主として下記式(2)で示される骨格を有するものである。



(但し、Ph; 1,4-フェニレン、Nh; 2,6-ナフタレン)

更に、好ましくは液晶ポリエステル樹脂が主として式(2)で示される骨格を有し、式中の $m+n$ がポリマーの繰り返しユニットの総数の50%以上であり、且つ、 $m$ の占める割合が $m+n$ の合計の40%以上であることを特徴とするものである。ここで $n$ は0であっても良い。更に好ましくは式中の $m+n$ がポリマーの繰り返しユニットの総数の80%以上であり、且つ、 $m$ の占める割合が $m+n$ の合計の60%以上であることを特徴とするものである。液晶性ポリエステル樹脂の骨格を構成するモノマー成分は、多成分系よりも、より構成成分の少ないほうが秩序が高く物性や種々の挙動が安定的に得られる。一方、単成分即ちホモポリマーであると剛直性が高すぎ、結晶性も高く、溶媒に溶かすのもかなり困難を要する。従って、できるだけ物性が高く得られ、取扱いが容易であるには上記のような二成分系が好ましい。式(2)で示される骨格以外にはヒドロキシジフェニルカルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸類、芳香族ジオール、脂肪族ジオール等のジオール類、アミン類、アミノアルコール類とそれらに対応する量の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸類が挙げられる。

【0008】本発明において、液晶性ポリエステル樹脂を用いて、低結晶化度に調整して成形したフィルム、シートを作製するには、予め液晶性ポリエステル樹脂を溶剤に溶解して、該溶剤を揮発させる等の方法を用いるのが好ましい。フィルム、シートを作製する方法として通常用いられるT-ダイ法及びインフレーション法があるが、これらの方法では透明な液晶性ポリエステル樹脂フィルム、シートが得られにくい。液晶性ポリエステルは極度に難溶性であるが、適当な溶剤の例として、ペンタフルオロフェノール、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、オルトクロロフェノール等のハロゲン化フェノール類、及びこれら同士若しくは他の極性溶媒との混合物が挙げられる。又、溶剤キャストフィルムはそのままでは表面の平滑性が得られ難いので、溶剤の揮

6

発が終了するまでの間にフィルム、シートの端部を固定するか若しくは張力をかけて、表面平滑性を高めたおいた方がよい。例えば、完全に溶剤が揮発する前のキャストフィルムの端部を固定し、更に溶剤を揮発させるなどの簡便な方法によって表面が平滑なフィルムが得られる。又、液晶性ポリエステルの等方性転移点が低い場合には等方状態から一挙の急冷により低度の結晶化度に調整したフィルム、シートを得ても良い。ここで言う低度の結晶化度とは一般的にはアモルファス状態をいうが、透明性を保証する限りでは結晶化度が低度であっても良い。具体的な低度の結晶化度とは、30%以下が該当する。

【0009】低結晶化度に調整して成形したフィルム、シートは下記式(1)となるように選ばれた温度で熱処理が施される。これは温水等、所定温度の熱媒中にフィルム、シートを浸漬する方法や、所定温度乾燥器中に投入する方法、温風を吹き付ける方法や、赤外線等の輻射熱による方法等により行なわれる。

$$\text{式(1)} \quad T_a < T_{cc} \quad (^\circ\text{C})$$

(但し、 $T_a$ ; 熱処理温度(℃)、 $T_{cc}$ ; JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10℃/minで測定した樹脂の冷結晶化温度(℃))

熱処理温度が $T_{cc}$ (℃)よりも高温であると急激な結晶化が進行し、フィルム、シートが白濁し、好ましくない。又、熱処理温度が低いと極めて長時間の熟成を要し、生産性等の点で好ましくなく、熱処理温度は50℃以上であることが好ましい。熱処理のために必要な時間は、液晶ポリエステルの組成、例えばヒドロキシ安息香酸残基の含有率、及び熱処理温度とフィルム、シートの厚みにより異なるが、一般的には5分~12時間程度である。熱処理温度が低い程、或いは、フィルム、シートの厚みが厚い程、長い熱処理時間を要す。又、前記式(2)で示される液晶性ポリエステル樹脂の場合、ヒドロキシ安息香酸残基あるいはヒドロキシナフトエ酸残基の何れかの組成が高い程、即ちより単一成分に近く秩序が高い程、熱処理時間が短くなる。該フィルム又はシートは、式(1)となる様に選ばれた温度で熱処理後に更に高温での加熱を行っても透明度の低下が少なく、透明度は安定に維持される。透明フィルム、シートを透明性から好ましい範囲を規定すると、ヘイズ値30%以下であり、180℃で加熱処理してもヘイズ値30%以下を保持するものが実用上望ましく、本発明によればかかるフィルム、シートの提供が可能になった。尚、本発明の組成物には本発明の効果を阻害しない範囲で目的に応じ他の熱可塑性樹脂や無機充填剤を補助的に添加使用することもできる。

【0010】

【発明の効果】以上の如く、本発明により得られる液晶性ポリエステル樹脂よりなる高結晶性の透明フィルム又はシートは、溶剤キャスト等により得た低結晶化度のフィルム又はシートを特定の温度範囲で熱処理して透明性

(5)

7

を損なうことなく結晶化度を液晶性ポリエステルが本来持っている程度にまで高めたものであり、以下の様な優れた効果を有する。

- 1) 樹脂の耐熱性が高く、150℃程度の高温条件下でも透明性が低下せず、ヘイズ値30%以下を保持し、又本来の液晶ポリエステルが有するガスバリア性、耐熱収縮性に優れ、電子レンジ調理用包装材料に適している。
- 2) 機械的特性は損なわずに透明性を付与したことから窓ガラス保護フィルム等にも用いることができる。
- 3) 透明で機械的特性に優れるのでレーザー光耐性があり、各種の光通信用デバイス、特に第2光調波発生デバイス等に優れている。

#### 【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例での物性評価法等は以下の通りである。

- (1) 液晶性ポリエステル樹脂の融点、冷結晶化温度、ガラス転移温度

JIS K7121 に基づき、製造例の方法により得られた液晶性ポリエステル樹脂ペレットを、示差熱分析法(DSC)により昇温速度10℃/min で測定した。

- (2) ヘイズ値

フィルム又はシートを切り出し、JIS K7105 に基づき測定を行った。

- (3) 表面平滑性

(株) 小坂研究所製の輪郭形状測定機にて、加熱処理後のフィルム、シートの表面粗度Rz値(μm)を測定した。Rz値が小さいほど、表面が平滑である。

- (4) 結晶化度

ミルで60メッシュパスの微細粒子にフィルム、シートを冷凍粉碎後、錠剤成形機を用いて直径10mm/厚さ2mmの錠剤を作成し、X線測定装置RAD-rB(理学電気

(株))を用い、線源としてCu-Kα=1.5418Åを使用、 $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ の回折角範囲で測定した。Rulandの報告\*を参照にして結晶化度を算出した。

\* ; L.E.Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., New York (1973)

- (5) 酸素透過率

フィルム又はシートを切り出し、JIS K7126 に基づき測定を行った。

- (6) 極度に低結晶化度の透明フィルムの作り方

液晶性ポリエステルのペレットをペンタフロロフェノールに約80~100℃で溶解する。溶解後、その溶液を放冷し、室温付近まで下がったところで、攪拌しながらクロロホルムを徐々に滴下し、混合比が重量比でペンタフロロフェノール/クロロホルム=約3/7にする。次に不溶成分をガラスフィルターで濾過し、除去する。得られたポリマー溶液を水銀板上に置いたフラットシャーレに注ぎ、27℃に調節したデシケーター内でフィルムを作成

8

する。フィルムが製膜したらピーカー上部に輪ゴムで端部を固定し、更に溶剤を揮発させ表面が平滑なフィルムを作成する。作成したフィルムはアセトンを用いてソクスレー抽出を行い、80℃で真空乾燥する。

- (7) 低結晶化度フィルムの加熱評価及び加熱後フィルムの透失性評価

イウチ社製デジタルホットプレートを用い、フィルムを表1記載の所定の温度条件で処理した。処理に際してはフィルムを硝子プレートにて押さえた。

- 10 【0012】製造例1(ポリマーAの合成)

アセトキシ安息香酸 275重量部、アセトキシナフトエ酸 126重量部、酢酸カリウム0.01重量部を各々攪拌機及び留出管を備えた反応機に仕込み、十分に窒素置換した後、常圧下で150℃まで温度を上げ、攪拌を開始した。更に、徐々に温度を上昇させ、副生する酢酸を留去した。温度が300℃に達したところで、徐々に反応器中を減圧させ5 torrの圧力で1時間攪拌を続け、固有粘度7.0の液晶ポリマーAを得た。続いて該ポリマーをペレット化した。

- 20 製造例2(ポリマーBの合成)

アセトキシ安息香酸 178重量部、アセトキシナフトエ酸 15重量部、ジアセトキシビフェニル75重量部、テレフタル酸32重量部、酢酸カリウム0.01重量部を各々攪拌機及び留出管を備えた反応機に仕込み、十分に窒素置換した後、常圧下で150℃まで温度を上げ、攪拌を開始した。更に、徐々に温度を上昇させ、副生する酢酸を留去した。温度が340℃に達したところで、徐々に反応器中を減圧させ5 torrの圧力で1時間攪拌を続け、固有粘度6.2の液晶ポリマーBを得た。続いて該ポリマーをペレット化した。

#### 実施例1、2

上記製造例により得られたポリマーを用い、フィルムを作製し、上述した様な特性を評価した。結果を表1に示す。尚、各ポリマーのフィルム厚みはAが15μ、Bは17μであった。

#### 実施例3

フィルム作製時に、ピーカー上部に輪ゴムでフィルム端部を固定して張力を掛けること無しにフィルムを作製した以外は、実施例1と同様にフィルムを作製し、特性を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例1、2

上記製造例により得られたポリマーフィルムの熱処理条件を変えて上記物性を評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例3、4(Tダイフィルムの作成法)

上記製造例により得られたポリマーのペレットを東洋精機社製ラボプラストミルのTダイ型押し出し機によりフィルムを急冷して20μのフィルムを作成し、上記物性を測定した。結果を表1に示す。尚、Tダイ型押し出し機の温度条件はAポリマーはシリンダー内330℃、Tダイは290℃で、Bポリマーはシリンダー内370℃、Tダイ

50



(6)

9

10

は 350℃とした。又、比較例 3 は熱処理をしたもの、比較例 4 は熱処理をしていないものである。

【0013】

【表 1】

		実施例 1	実施例 3	比較例 1	比較例 3	実施例 2	比較例 2	比較例 4
ポリマー		A	A	A	A	B	B	B
T <sub>g</sub>		104℃	104℃	104℃	104℃	107℃	107℃	107℃
T <sub>cc</sub>		165℃	165℃	165℃	165℃	172℃	172℃	172℃
T <sub>m</sub>		275℃	275℃	275℃	275℃	340℃	340℃	340℃
熱処理前フィルム	ヘイズ値 (%)	2.4	27	27	69	3.2	3.2	79
	結晶化度 (%)	8.5	8.3	8.3	44	9.4	9.4	33.1
熱処理条件								
熱処理温度 (℃)		150	150	180	150	150	190	——
熱処理時間 (分)		10	10	10	10	10	10	——
熱処理品評価	ヘイズ値 (%)	7.4	27	73	70	8.5	77	——
	結晶化度 (%)	18.7	18.4	18.8	44	21.9	22.9	——
	酸素透過度 (cc/m <sup>2</sup> ・24hr・atm)	1	1	1	1	2	2	——
	23℃、0%RH							
表面平滑性 (μm)		0.9	1.7	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0
熱処理後の再加熱評価、 透水性評価	ヘイズ値 (%)	7.5	28			8.5		
	(℃、分)	(180℃、1hr)	(180℃、1hr)	評価せず	評価せず	(190℃、1hr)	評価せず	評価せず
	結晶化度 (%)	18.8	18.5			22.1		
(℃、分)		(180℃、1hr)	(180℃、1hr)			(190℃、1hr)		